

Magnesium-Gries umgesetzt. Nach 10-stdg. Sieden wird mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wird mit alkohol. Kalilauge verseift, unverseifbare Anteile werden in Äther aufgenommen. Aus der verd. alkalischen Lösung fällt durch Ansäuern das Lacton der gebildeten Oxyssäure aus. Nach Umlösen aus verd. Methanol oder Aceton farblose Leisten, Schmp. 194⁰; mit dem Lacton X vom Schmp. 198⁰ (vergl. voranstehende Mitteil.) gemischt, starke Depression.

5.020 mg Sbst.: 14.200 mg CO₂, 3.030 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O₃. Ber. C 77.0, H 6.8. Gef. C 77.15, H 6.75.

Ringschluß zum tetracyclischen Keton C₁₉H₁₆O₂.

200 mg Lacton vom Schmp. 194⁰ werden mit Bariumhydroxyd in das Bariumsalz übergeführt. Aus diesem wird mit Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff das Säurechlorid dargestellt. Beim Zugeben von Zinntetrachlorid tritt wieder die typische dunkelbraune Fällung auf. Nach 1-stdg. Sieden wird Eis und verd. Salzsäure zugesetzt und wie üblich aufgearbeitet. 50 mg mattglänzende gelbe Nadeln und Leisten; Schmp. 170⁰. Der Mischschmelzpunkt mit dem in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Keton C₁₉H₁₆O₂ zeigt keine Depression.

3.773 mg Sbst.: 11.34 mg CO₂, 1.99 mg H₂O.

C₁₉H₁₆O₂. Ber. C 82.6, H 5.8. Gef. C 82.2, H 6.0.

208. Hermann Frieze, Eberhard Clotofski und Robert Döderlein: Über die chemische Zusammensetzung der Kiefernborke.

[Aus dem Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschulen Berlin u. Braunschweig.]

(Eingegangen am 24. Mai 1939.)

Im Zusammenhang mit dem Ligninproblem beschäftigen wir uns seit einigen Jahren auch mit Untersuchungen über die Kiefernborke¹⁾, die durch den vermehrten Einschlag der Kiefer zwecks Zellstoffgewinnung in größeren Mengen als Abfallprodukt zur Verfügung steht. Die Arbeit von E. Lehmann²⁾ veranlaßt uns, die bisher erzielten Ergebnisse zur Diskussion zu stellen.

Die Borke ist kein selbständiges Gewebe, sondern aus den abgestorbenen äußeren Partien der Rinde hervorgegangen. In der älteren Literatur ist der Begriff Rinde und Borke nicht immer scharf unterschieden worden, und es ist mitunter schwer, aus den Arbeiten früherer Forscher zu ersehen, in wieweit das benutzte Ausgangsmaterial einheitlich war. Wohl zuerst haben sich C. Stähelin und J. Hofstetter³⁾ mit der Untersuchung der Kiefernborke beschäftigt. Durch Extraktion mit Äther und weitere Zerlegung des ätherlöslichen Anteiles in verschiedene Fraktionen erhielten sie eine gelbe, wachsartige Substanz, die einen definierten Schmelzpunkt besaß. Durch Behandeln mit Alkohol zogen sie aus der Borke einen dunkelrotbraunen Stoff aus, der beim Einrühren in Wasser ausflockte und von ihnen mit Phlobaphen bezeichnet wurde. Der unlösliche Anteil der Borke wurde mit Alkali und Säuren behandelt, wobei ebenfalls verschiedene Stoffe erhalten werden konnten. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen nahmen Stähelin

¹⁾ R. Döderlein, Diplomarbeit 1934; E. Clotofski, Dissertat. 1938.

²⁾ B. 72, 1003 [1939].

³⁾ A. 51, 63 [1844].

und Hofstetter an, daß die Borke hauptsächlich aus einem Stoff besteht, der die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_8$ hat, den sie Phlobaphen nannten und der als Grundlage der färbenden Substanz anzusehen ist. Der alkoholische Extrakt der Borke sollte zum größten Teil und der alkalische ganz aus ihm bestehen. A. Kawalier⁴⁾ erhielt ebenfalls aus der Borke eine wachsähnliche Substanz und einen gerbsäureartigen Körper. Wittstein⁵⁾ unterwarf die Borke einer ähnlichen Behandlung, A. Wieler⁶⁾ gibt als erster eine prozentuale Zusammensetzung an und bestimmt den Cellulosegehalt der Borke mit 7.35 % und den Ligninanteil mit 22.48 %. Da der Wasserextrakt jedoch 42.43 % betragen soll, dürften diese Angaben nicht ganz den Tatsachen entsprechen. Interesse verdient noch die Arbeit von G. Schwalbe und E. Neumann⁷⁾, trotzdem sie sich mit der inneren Rinde, die zwischen dem Cambium und dem Holz eingelagert ist, beschäftigt. Diese Forscher stellten nämlich fest, daß im Kohlehydratanteil der Rinde Glucose nicht nachzuweisen war, sondern nur Mannose, Fructose und Galaktose. Der Pentosengehalt betrug im Mittel 10 %. Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß sich das ältere Schrifttum zwar mit der Kiefernborke befaßt hat, daß es aber außerordentlich schwer ist, einwandfreie Ergebnisse herauszulesen.

Die Bruttozusammensetzung der Kiefernborke, über die man in der Literatur nichts findet, wurde von uns zu 55% C, 5.89% H und etwa 3% Methoxyl ermittelt. Der Aschegehalt beträgt etwas über 1%. Die Borke wurde nun zunächst mit Aceton erschöpfend extrahiert, wobei bis zu 10% in Lösung gingen. Die Analysendaten des Rückstandes waren gegenüber der Ursprungssubstanz kaum verändert. Die Ausbeute an Extrakt ist teils vom Standort des Baumes, teils davon abhängig, ob die Borke vom unteren oder oberen Teil des Baumes entnommen wird.

Zunächst wurde die extrahierte Borke einer üblichen Hydrolyse mit überkonzentrierter Salzsäure und 66-proz. Schwefelsäure unterworfen. Es verblieb in beiden Fällen ein nichtverzuckerbarer Rückstand von etwa 68%. Nach dem Aufarbeiten der sauren Lösung wurde der erhaltene Zuckersirup weiter untersucht. Dabei konnte mit Sicherheit die Anwesenheit von Galaktose, Rhamnose und Xylose festgestellt werden. Es ließ sich jedoch noch keine endgültige Entscheidung darüber treffen, ob im Kohlehydratgemisch auch Glucose vorliegt. Der Gesamtpentosengehalt wurde zu 28.3% ermittelt.

Als die Borke einer Sulf-Acetylyse unterworfen wurde, ergab sich ebenfalls eine Gesamtzuckerausbeute von etwa 30%. Daneben konnte eine wasserlösliche Sulfonsäure isoliert werden, die 4.66% OCH_3 besaß, deren Daten jedoch sonst von der Ligninsulfonsäure aus dem Holz abwichen. Die Ausbeute betrug 7.6 % der Borke.

Eine Kochung mit Calciumbisulfit zeigte, daß bei diesem Prozeß tiefgreifende Änderungen vor sich gehen, eine übliche Alkali-Druckkochung bei 170—180° ergab einen unlöslichen Rückstand von 8.7%, der 42.6% C und 6.7% H besaß. Nach dem Behandeln mit Schweizers Reagens ließ sich ein Anteil isolieren, der 44.15% C und 6.9% H hatte. Es handelt sich unzweifelhaft um ein Polysaccharid, doch kann noch nicht entschieden werden, ob dieser Körper tatsächlich als Grundbaustein die Glucose enthält. Wurde der nichtverzuckerbare Anteil der Borke mit 4-n. NaOH auf dem Wasserbade behandelt, so ging er bis auf 20% mit dunkelbrauner Farbe in Lösung.

4) Journ. prakt. Chem. **60**, 321 [1853].

5) Prakt. Pharm. **3**, 10 [1853].

6) Landwirtsch. Versuchsstat. **32**, 332 [1886].

7) Cellulosechem. **11**, 114 [1930].

Der Rückstand besaß 61.4% C und 5.46% H. Aus dem Filtrat ließen sich mit Essigsäure oder verd. Schwefelsäure Anteile abscheiden, deren Analysendaten mit 53.2% und 4.48% H bedeutend niedriger lagen. Eine Oxydation der Borke mittels Salpetersäure führte teils zur Oxalsäure, teils zu einem gelben Nitroprodukt, dessen Konstitutionsaufklärung noch aussteht. Eine Nitrierung der extrahierten Borke mit Essigsäure-anhydrid-Salpetersäure zeigte eine Gesamt-Stickstoffaufnahme von 5.37%, davon nur 2.84% Ester-Stickstoff, ein wesentlich anderes Ergebnis als beim Holz.

Der Acetonextrakt der Borke wurde in verschiedene Fraktionen mit Hilfe von Äther, Petroläther und Wasser zerlegt. Den Hauptanteil bildete eine in Petroläther leicht lösliche Fraktion, die 77.0% C und 10.9% H besaß. Aus der Säure- und Verseifungszahl konnte festgestellt werden, daß die Substanz ein Gemenge von freien Säuren und Estern sein mußte. Nach der Verseifung wurde ein Alkohol erhalten, der nach der Vakuumdestillation und wiederholten Umkrystallisation einen Schmp. von 72° aufwies. Die Elementaranalyse zeigte 80.91% C und 14.14% H an; das Mol.-Gewicht wurde im Mittel zu 370 bestimmt. Die Substanz hat ungesättigten Charakter, der Wasserstoffwert der Analyse erscheint deshalb etwas zu hoch.

Die Säurekomponente wurde ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt und besaß einen Schmp. von 70—75°. Die Analyse ergab 78.07% C und 13.04% H. Die weitere Untersuchung zeigte ebenfalls einen ungesättigten Charakter der Substanz an, durch Acetylierung konnte die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Molekül sichergestellt werden.

Die in Äther leicht löslichen, aber von Petroläther schwer aufgenommenen Extraktivstoffe geben Analysenwerte, die erheblich niedriger liegen. Auch sie stellen Gemische von freien Säuren und Estern dar. So wurde auch ein Alkohol vom Schmp. 62° und 81.36% C und 14.08% H erhalten. Ferner konnte noch eine Säure mit gleichen Eigenschaften und Daten wie die vom Schmp. 74° isoliert werden. Außerdem wurde noch eine Säure vom Schmp. 66—68° erhalten, die 75.51% C, 12.04% H und 1.83% OCH_3 besaß.

Ferner konnte noch eine wasserlösliche Fraktion gewonnen werden, die 48.35% C und 6.12% H hatte. Sie zeigte Gerbstoffcharakter. Nach der Vorschrift der dritten internationalen offiziellen Methode konnte der Gerbstoffgehalt der Borke zu 2.76% bestimmt werden.

Es läßt sich also sagen, daß die Kiefernborke zu etwa 10% Extraktivstoffe enthält, wovon etwa 75% wachsähnlichen Charakter besitzen. Diese Substanzen stellen teils Ester, teils freie Säuren dar, die ungesättigter Natur sind. Die Säuren sind Oxysäuren und können vielleicht auch miteinander estolidartig verknüpft sein, wie dies bei der Juniperinsäure und Sabininsäure im Nadelwachs der Coniferen⁸⁾ der Fall ist. Die Analyse läßt auf eine aliphatische Natur der Komponenten schließen. Der von organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommene Anteil der Kiefernborke enthält etwa 30% Kohlehydrate, die in Form von Polysacchariden vorliegen, etwa ein Drittel davon ist gegen eine Alkalidruckkochung resistent. Über den nichtverzuckerbaren Anteil der Borke lassen sich noch keine weiteren Aussagen machen, er hat das Methoxyl angereichert und gibt bei der Sulf-Acetylyse in aller-

⁸⁾ J. Bougault u. L. Bourdier, *Compt. rend. Acad. Sciences* **147**, 1311 [1908]; J. Bougault u. E. Cattelain, *Compt. rend. Acad. Sciences* **186**, 1746 [1928].

dings nicht erheblicher Ausbeute eine wasserlösliche Sulfonsäure. Die weitere Untersuchung ist im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Die Kiefernborke, die etwa 12% Feuchtigkeit besaß, wurde von anhaftenden Holz- und Rindenteilchen sowie Flechten sorgfältig befreit, getrocknet und gemahlen. Sie enthielt dann im Mittel 55% C und 5.9% H sowie 3% OCH_3 , doch schwankten die Werte je nach der Herkunft etwas. Der Aschegehalt des gereinigten Materials betrug höchstens 1.4%.

0.0340 g Sbst.: 0.0686 g CO_2 , 0.0179 g H_2O . — 0.2360 g Sbst.: 0.0530 g AgJ.
Gef. C 55.01, H 5.89, OCH_3 3.04.

Die getrocknete Borke wurde in großen Soxhlet-Apparaten 10—12 Stdn. mit Aceton extrahiert, wobei sich aus der Acetonlösung bereits feste Bestandteile abschieden. Ausb. etwa 10%; diese änderte sich selbst bei mehr als einjährigem Lagern des Materials nicht. Die von den Extraktivstoffen befreite, getrocknete Borke stellte ein rotbraunes Pulver dar. Die Analysendaten wichen nur unwesentlich vom Ausgangsmaterial ab.

Hydrolyse der Kiefernborke.

1) Mit Salzsäure: 10 g extrahierte Borke wurden mit 200 ccm 41-proz. Salzsäure 2 Tage bei 0° aufbewahrt, dann in 500 ccm Wasser eingegossen, abgesaugt, gut mit heißem Wasser und dann mit Methanol gewaschen. Die saure Lösung war schwach violett, die Methanollösung bedeutend dunkler gefärbt. Der Rückstand betrug 6.8 g.

2) Mit Schwefelsäure: 100 g extrahierte Borke wurden mit 750 ccm 66-proz. Schwefelsäure 2 Tage geschüttelt, auf einer Glasritze abgesaugt und mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis keine Schwefelsäure im Rückstand mehr nachgewiesen werden konnte. Als unlöslich waren 66 g eines dunkelbraunen Pulvers zurückgeblieben.

0.0380 g Sbst.: 0.0797 g CO_2 , 0.0179 g H_2O . — 0.2311 g Sbst.: 0.0526 g AgJ.
Gef. C 57.2, H 5.27, OCH_3 3.01.

Das saure Filtrat wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vak. eingedunstet. Als Rückstand verblieben 28—31 g eines gelblichen Sirups; geringe Mengen wurden vom Bariumsulfatkuchen zurückgehalten. Er enthielt 41.57% C und 5.81% H. Methoxyl war nicht nachzuweisen.

Nach der Hydrolyse mit 20-proz. Schwefelsäure während 8 Stdn. auf dem Wasserbade zeigte die Substanz 40.04% C und 6.63% H an.

Die Pentosanbestimmung geschah durch Destillation mit 12-proz. Salzsäure und Fällen des Destillats mit Thiobarbitursäure.

0.2098 g Sbst.: 0.0299 g Thiobarbitursäurefällung, d. entspr. 0.0576 g Pentosen.

Die Galaktose wurde als *o*-Toluylylhydrazon bestimmt; Schmp. 176°.

Durch Oxydation von 5 g Zucker mit 30 ccm HNO_3 (d 1.15) konnte Schleimsäure erhalten werden, die aus Galaktose entstanden sein mußte, während Zuckersäure nicht nachgewiesen werden konnte. Es gelang nicht, mit *p*-Bromphenylhydrazin eine Fällung zu erhalten, so daß auf die Abwesen-

heit von Arabinose und Mannose, die hier charakteristische Hydrazone geben, geschlossen werden kann.

Zwecks Prüfung auf Xylose und Rhamnose wurden 200 mg Zucker in 1 ccm Wasser gelöst und mit 500 mg Cadmiumcarbonat gemischt. Nach Zugabe von 7 Tropfen Brom wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt, nach einigen Stunden fast bis zur Trockne gedampft, mit 4—5 ccm Wasser aufgenommen, filtriert, das klare Filtrat auf 1 ccm eingedunstet und dann mit 1 ccm Alkohol versetzt. Es gelang, die wetzsteinförmigen Krystalle, die für Xylose und die federförmigen Krystalle, die für Rhamnose charakteristisch sind, zu erhalten.

Mit Phenylhydrazin ließen sich geringe Mengen eines bei 221° schmelzenden Osazons gewinnen.

Sulf-Acetylyse der Borke.

50 g Borke wurden in ein Gemisch von 240 ccm Essigsäure-anhydrid, 102 ccm Eisessig und 34 ccm Schwefelsäure eingerührt und unter ständigem Rühren einige Tage bei 42—45° gehalten, vom Ungelösten abzentrifugiert und mit Chloroform und Wasser gewaschen. Der ungelöste Anteil wurde erschöpfend mit Methanol ausgezogen. Es blieben 19.2 g einer dunkelrotbraunen Substanz. Vom Methanol waren 5 g aufgenommen worden. Die saure Lösung wurde in 500 ccm Wasser eingetragen und sofort mit 1 l Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung eingedunstet und mit Äther ausgezogen. Es hinterblieben 25.6 g Acetylzucker mit 62.3% Essigsäure.

0.2525 g Sbst. verbr. 13.1 ccm *n*/5-NaOH.

Der ätherunlösliche Anteil betrug 3 g und hatte 54.2% Essigsäure.

0.1328 g Sbst. verbr. 5.6 ccm *n*/5-NaOH.

Die saure, wäßrige Lösung wurde mit Calciumcarbonat zum Teil neutralisiert, dann so lange mit Wasser überdestilliert, bis keine Essigsäure mehr nachzuweisen war, dann vollends neutralisiert und durch ein Ultrafeinfilter filtriert. Als nichtultrafiltrierbar verblieben 3.8 g eines braunen Salzes, welches 41.52% C, 4.87% H, 4.66% OCH₃, 5.92% Ca und 5.76% S besaß.

4.709 mg Sbst.: 7.165 mg CO₂, 2.050 mg H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 0.0517 g AgJ. — 0.0958 g Sbst.: 0.0192 g CaSO₄. — 0.1748 g Sbst.: 0.0732 g BaSO₄.

Alkalidruckkochung der Borke.

200 g extrahierte Borke wurden in einer Kochlauge, die 120 g NaOH, 44 g Na₂S, 30 g Na₂CO₃, 8 g Na₂SO₄ und 4 g Na₂SO₃ in 2 l Wasser enthielt, 5 Stdn. im Autoklaven bei 170—180° gehalten, dann abgesaugt und der Rückstand mehrere Male mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Es war unmöglich, die sehr gequollene, voluminöse Masse abzusaugen, so daß zentrifugiert werden mußte. Der Rückstand wog nach dem Trocknen 17.5 g. Mit 66-proz. Schwefelsäure ging er bis auf einen geringen Anteil in Lösung. Durch Umfällen mit Schweizers Reagens wurde eine hellgraue Substanz erhalten von 44.15% C und 6.90% H.

0.0293 g Sbst.: 0.0474 g CO₂, 0.0181 g H₂O.

Als 20 g der mit 66-proz. Schwefelsäure behandelten Borke mit 250 ccm 4-*n*. NaOH 10 Stdn. unter Stickstoffatmosphäre auf dem siedenden Wasser-

bade erwärmt wurden, wobei die Lauge einmal erneuert wurde, ging die Substanz bis auf 4.5 g in Lösung. Der Rückstand besaß 61.4% C und 5.46% H.

0.0408 g Sbst.: 0.0917 g CO₂, 0.0199 g H₂O.

Die dunkelbraune, alkalische Lösung schied beim Versetzen mit verd. Schwefelsäure dunkelbraune Flocken ab, deren Kohlenstoffgehalt geringer war.

Nitrierung der Borke.

In ein Gemisch von 150 ccm Essigsäure-anhydrid, 25 ccm Eisessig und 35 ccm HNO₃ (*d* 1.52) wurden 10 g Borke gegeben, 4 Stdn. gerührt, über Nacht stehen gelassen, abgesaugt und mit Eisessig und Wasser gewaschen. Der Rückstand betrug 10.4 g von 44.35% C, 4.01% H, 5.37% Gesamt-N und 2.84% Ester-N.

0.0411 g Sbst.: 0.0662 g CO₂, 0.0146 g H₂O. — 0.0358 g Sbst.: 1.65 ccm N (13°, 761 mm).
— 0.1545 g Sbst.: 7.45 ccm NO (18°, 760 mm).

Weiter wurden 30 g unverzuckerbarer Borkenanteil mit insgesamt 100 ccm Salpetersäure 2 Tage auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter stürmischer Reaktion die gesamte Substanz bis auf einen ganz geringen Rückstand in Lösung ging. Aus dem Filtrat ließen sich über 7 g Oxalsäure isolieren. Es hinterblieb noch ein gelblich gefärbtes Produkt von 10.9 g, das 2.3% Stickstoff aufgenommen hatte.

Aufarbeitung des Acetonextraktes.

Der Acetonextrakt stellte, im Vak. eingedunstet, eine dunkelbraune, salbenartige Masse dar. Nach dem Auskochen mit Äther hinterblieb ein dunkelbraunes Pulver in einer Ausbeute von etwa 25%, das zu einem Drittel in Wasser löslich war. Der wasserlösliche Anteil besaß 48.35% C und 6.1% H.

0.0393 g Sbst.: 0.0695 g CO₂, 0.0215 g H₂O.

Der wasserunlösliche Rückstand hatte 61.4% C und 5.48% H.

0.0294 g Sbst.: 0.0661 g CO₂, 0.0144 g H₂O.

Der ätherlösliche Anteil gab an Petroläther eine weiße Substanz ab, die etwa 50% der Extraktivstoffe ausmachte. Die Ausbeute stieg mit dem Siedepunkt des Petroläthers. Aus der heißen Petrolätherlösung fielen beim Erkalten weiße Flocken von 70.15% C und 9.57% H aus. Die leicht löslichen Anteile hatten 77% C und 10.9% H. Die in Petroläther unlösliche, aber ätherlösliche Fraktion hatte ungefähr 69% C und 9.02% H.

Verseifung des petrolätherlöslichen Anteils.

65 g Substanz wurden in 500 ccm Petroläther gelöst, 200 ccm 2-*n*. methylalkohol. KOH hinzugegeben und 8 Stdn. unter Luftabschluß auf dem Wasserbade bei 40—50° gerührt, dann im Vak. eingengt und nach Zugabe von etwas Wasser mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Eindunsten 17.9 g Substanz von 80.64% C und 11.35% H.

8 g wurden bei 210°/3—4 mm destilliert. In etwa 50-proz. Ausbeute wurde eine Substanz vom Schmp. 72°, 80.91% C und 14.12% H erhalten. Ebenfalls ließ sich Methoxyl in geringer Menge nachweisen.

4.667 mg Sbst.: 13.845 mg CO₂, 5.89 mg H₂O.

Die Substanz entfärbte Brom und Kaliumpermanganatlösung. Nach dem Kochen mit Essigsäure-anhydrid waren 10.84% Essigsäure aufgenommen.

0.1771 g Sbst. verbr. 1.6 ccm *n*/5-NaOH.

Die alkalische Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Es ließen sich 47 g einer gelben Säure isolieren, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 74—75° schmolz und 78.07% C, 13.04% H und eine geringe Menge Methoxyl enthielt.

4.461 mg Sbst.: 12.765 mg CO₂, 5.200 mg H₂O.

Kaliumpermanganat und Bromwasser wurden entfärbt. Zum Nachweis einer Hydroxylgruppe wurden 1 g Substanz mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Natriumacetat 6 Stdn. im Ölbad gekocht, in Eiswasser gegossen und der Niederschlag aus Äther umgelöst. Die Acetylbestimmung zeigte eine Aufnahme von 12.5% Essigsäure an.

0.1247 g Sbst. verbr. 0.975 ccm *n*/5-NaOH.

Verseifung des ätherlöslichen Anteils.

39.6 g Sbst. wurden in 600 ccm Äther gelöst und 62 ccm 2-*n*. methylalkohol. KOH hinzugegeben. Es wurde 8 Stdn. unter Luftabschluß gekocht. Da die Aufarbeitung ergab, daß die Verseifung unvollständig geblieben war, wurde noch einmal mit 200 ccm Lauge 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann im Vak. eingengt und die alkalische Lösung ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterließ eine gelbliche Substanz, die unter 3—4 mm bei 80—100° destillierte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnten geringe Mengen einer Substanz vom Schmp. 62° erhalten werden, die 81.36% C und 14.08% H besaßen. Bromwasser und Kaliumpermanganat wurden entfärbt.

3.506 mg Sbst.: 10.455 mg CO₂, 4.410 mg H₂O.

Die alkalische Lösung hatte ein festes Salz abgeschieden, von dem abzentrifugiert wurde. Nach dem Zersetzen dieses Salzes mit verd. Säure und Ausäthern ließen sich 4 g einer Substanz vom Schmp. 74°, 78.05% C und 12.82% H isolieren.

0.0493 g Sbst.: 0.1414 g CO₂, 0.0566 g H₂O.

Diese Säure ist mit der aus dem petrolätherlöslichen Anteil erhaltenen Säure identisch.

Die abzentrifugierte alkalische Lösung wurde ebenfalls angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Eindunsten hinterblieben 12.3 g, die bei 4—5 mm destilliert wurden. Bei 220° ging ein gelbes Öl über, das im Kolben erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 66—68° schmolz. Die Substanz hatte 75.51% C, 12.04% H sowie 1.83% Methoxyl.

5.251 mg Sbst.: 14.53 mg CO₂, 5.65 mg H₂O. — 3.289 mg Sbst.: 0.455 mg AgJ.